

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

① N° de publication : 2 757 499  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

② N° d'enregistrement national : 96 15944

⑤ Int Cl<sup>6</sup> : C 01 B 3/48, C 01 B 3/56, B 01 J 19/12, 7/00 // H 01 M 8/04, 8/06, B 60 L 11/18

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

② Date de dépôt : 24.12.96.

③ Priorité :

④ Date de la mise à disposition du public de la demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦ Demandeur(s) : ETIEVANT CLAUDE — FR et ROSHD MUSTAPHA — FR.

⑦ Inventeur(s) :

⑦ Titulaire(s) :

⑦ Mandataire :

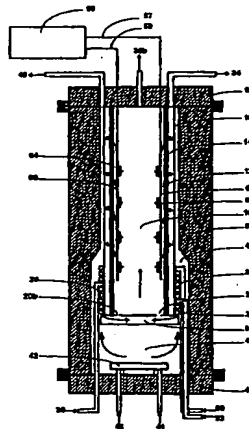
⑤ GENERATEUR D'HYDROGENE.

⑤ Cet appareil comprend:

- une chambre de réaction (10b) pour réaliser le réformage d'un mélange préliminaire à trois composants, à savoir du gaz combustible réactif (hydrocarbure ou alcool), de l'oxygène et de la vapeur d'eau, et ainsi produire un mélange secondaire comprenant de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone;
- une pièce d'entrée (18) pour mixer ces trois composants, un brûleur (42) et une chambre de combustion (40) associées à cette pièce (18), pour porter le mélange primaire en résultant à une température élevée, avant son introduction dans la chambre de réaction (10a);
- une cheminée annulaire (48) entourant cette chambre pour la maintenir à une température relativement élevée;
- des électrodes (64-66), alimentées par une source (58) délivrant une haute tension pulsée, pour créer des décharges électriques dans la chambre de réaction (10b) et ainsi engendrer dans le mélange gazeux présent, un plasma constituant un milieu réactionnel adapté à la conversion recherchée;
- une membrane (12), sélectivement perméable à l'hydrogène, pour extraire l'hydrogène naissant;
- une chambre à section annulaire (14) pour collecter l'hydrogène;
- une gaine d'isolement thermique (50) enveloppant le

tout.

Applications: Alimentation des piles à combustible installées sur des voitures électriques ou sur des groupes électrogènes transportables.



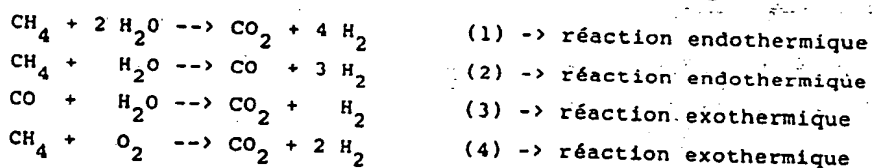
FR 2 757 499 - A1



# GENERATEUR D'HYDROGENE A PLASMA

L'invention se rapporte aux générateurs d'hydrogène et plus particulièrement à des appareils aisément transportables, relativement peu onéreux, adaptés notamment à produire de l'hydrogène pur pour alimenter des piles à combustible, par exemple celles installées sur des voitures électriques ou  
05 celles incorporées dans des groupes électrogènes.

Les générateurs d'hydrogène de types connus comprennent pour la plupart une chambre de réaction enfermant un volume relativement important de matériau catalyseur réactionnel. Dans cette chambre, constamment maintenue à une température relativement élevée, par un apport interne ou externe de chaleur, est  
10 introduit un mélange gazeux primaire, constitué par un gaz combustible réactif (hydrocarbure ou alcool), de l'oxygène et/ou de la vapeur d'eau. Dans la chambre de réaction, le mélange primaire subit selon le cas des réformages plus ou moins complets, soit endothermiques soit exothermiques, selon les équations chimiques (1) à (4) ci-après qui décrivent le réformage d'un mélange de méthane, d'oxygène et de vapeur d'eau.  
15



Ce réformage convertit le mélange primaire en un mélange gazeux secondaire formé, d'une part, d'hydrogène, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone et, d'autre part, d'un reliquat de mélange primaire non converti.  
25

La vitesse d'exécution de ces opérations est relativement lente, ce qui impose un intervalle de temps relativement grand (dans certains cas, supérieur à une seconde) entre l'instant d'entrée du mélange primaire dans la chambre de réaction et celui de sortie du mélange secondaire.

Dans le cas du réformage d'un mélange gazeux primaire contenant un autre  
30 hydrocarbure ou un alcool, des équations analogues peuvent être écrites.

Les équations (2) et (3) ci-dessus décrivent les étapes intermédiaires par lesquelles passe généralement le réformage décrit par l'équation (1). L'équation (3) décrit une réaction dont le sens d'évolution peut être inversé (water gas shift, en anglais) en fonction de la température du réacteur. Du  
35 monoxyde de carbone, connu pour être un poison pour les catalyseurs utilisés

-2-

dans les piles à combustible opérant à basse température, est donc toujours produit au cours de toute opération de réformage d'un hydrocarbure ou d'un alcool. Ce qui, a priori, impose un traitement complémentaire du mélange secondaire réalisé, afin d'éliminer le monoxyde de carbone produit, si l'on veut  
05 pouvoir directement utiliser l'hydrogène obtenu dans une pile à combustible pourvue d'un électrolyte polymère solide, fonctionnant à basse température.

Un premier type de traitement complémentaire connu consiste en une extraction sélective de l'hydrogène, au fur et à mesure qu'il est produit dans la chambre de réaction. Cela, afin de transférer de l'hydrogène pur dans une  
10 chambre de collecte et, de ce fait, réduire considérablement l'effet parasite des réactions inverses et ainsi améliorer le taux de conversion du méthane en hydrogène.

Un second type de traitement complémentaire connu consiste à éliminer le monoxyde de carbone présent dans le mélange secondaire, en lui faisant  
15 subir une conversion particulière dans des réacteurs associés, contenant un matériau catalyseur spécialement adapté à cet effet.

Le brevet américain N° 4.981.676, accordé en 1991 à Minet et Tsotsis, décrit un procédé, pour réaliser un réformage à haut rendement d'un mélange gazeux primaire de méthane et de vapeur d'eau, qui fait appel à une extraction  
20 sélective immédiate de l'hydrogène naissant produit. Ce réformage est réalisé dans une chambre de réaction à section annulaire, de grande longueur et de petit diamètre, contenant un matériau catalyseur réactionnel, constitué par un empilement de granulés enrobés de nickel. La paroi extérieure de la chambre de réaction est une gaine métallique et sa paroi intérieure, une membrane en  
25 céramique poreuse, présentant une perméabilité sélective pour l'hydrogène, qui comporte à l'extérieur une couche métallique mince à effet catalytique. Cette membrane constitue la paroi d'une chambre de collecte de l'hydrogène produit. La chambre de réaction est chauffée de l'extérieur par des brûleurs à gaz.

30 Un mélange gazeux primaire de méthane et de vapeur d'eau est introduit en haut de la chambre de réaction. Des réactions endothermiques et exothermiques conformes aux équations chimiques (1) à (3) ci-dessus, s'y produisent au fur et à mesure que le mélange primaire introduit descend dans la colonne de granulés réactionnels, devenant ainsi un mélange secondaire, tel que défini  
35 plus haut. Quand de l'hydrogène apparaît dans le matériau catalyseur, la membrane perméable l'extrait du mélange secondaire produit, le fait passer dans la chambre de collecte située à l'intérieur du support poreux et le soustrait ainsi à l'action néfaste, selon l'équation (3) inversée, du dioxyde de carbone produit en même temps que lui. En outre, du fait de la présence d'une couche à

-3-

effet catalytique sur la membrane, des réactions complémentaires selon les équations (1) et (2) sont signalées et l'hydrogène produit est immédiatement extrait. Cette extraction immédiate de l'hydrogène naissant produit dans la chambre de réaction a pour conséquence de déplacer le point d'équilibre thermodynamique des conversions selon les équations (1) et (2) dans le sens d'une réaction plus complète et d'augmenter ainsi le taux du réformage réalisé, c'est-à-dire le taux de la conversion méthane-hydrogène effectuée. En conséquence, avec une efficacité ainsi améliorée, il devient possible de diviser jusqu'à deux la longueur de la colonne de matériau catalyseur d'une chambre de réaction d'une installation industrielle, laquelle longueur peut alors typiquement passer de dix à cinq mètres. Cette amélioration est évidemment intéressante pour de grandes installations fixes. En revanche, dans le cas d'un équipement destiné à être installé sur une automobile, une dimension de plusieurs mètres pour la chambre de réaction rend impossible une utilisation de cette technique perfectionnée.

Un résultat sensiblement identique, obtenu en laboratoire, est décrit dans un article de E.Kikuchi, publié par les Editions ELSEVIER, dans *Catalysis Today* 25 (1995), pages 333-337. Dans cet article, le réacteur comporte à nouveau une gaine enfermant un espace annulaire contenant un matériau catalyseur usuel et une membrane d'extraction sélective de l'hydrogène, déposée sur un support creux en céramique poreuse. Cette membrane est une couche mince (5 à 13 microns) en palladium ou en alliage palladium-argent. Comme dans le cas précédent, les conversions décrites par les équations (1) et (2) ci-dessus se réalisent complètement et dans les meilleures conditions, du fait de l'extraction immédiate de l'hydrogène produit. Un résultat intéressant rapporté dans l'article est un taux de conversion élevé (proche de 100%), quand la pression dans l'espace annulaire enfermant le matériau catalyseur est de 9 bars et la température de 500°C seulement et que l'épaisseur de la couche métallique mince, notamment dans le cas de l'alliage, est réduite à moins de 5 microns.

La demande de brevet européen publiée sous le N° 0 600 621 A1, déposée par ROLLS-ROYCE en 1993, décrit un équipement de réformage d'un mélange primaire de méthane et de vapeur d'eau qui comporte des moyens de traitement complémentaire du monoxyde de carbone contenu dans le mélange secondaire produit. Cet équipement comprend une cuve épaisse enfermant une chambre de réaction principale entourée de réacteurs tubulaires complémentaires alimentés par la totalité du mélange secondaire produit dans la chambre de réaction. Celle-ci contient une masse importante de matériau catalyseur réactionnel, adapté à assurer des conversions endothermiques selon les équations (1) et (2). Pour ce faire, la température dans la chambre de réaction est portée à un niveau rela-

-4-

tivement élevé par un apport interne de chaleur, engendrée par une oxydation partielle du méthane, selon la réaction exothermique décrite par l'équation (4). Les réacteurs tubulaires contiennent un matériau catalyseur particulier (des granules de cuivre-zinc, par exemple) adapté à assurer une conversion  
05 complémentaire légèrement exothermique (shift), à température relativement basse, selon l'équation (3). La chaleur produite à cette occasion est utilisée pour préchauffer de l'eau liquide introduite dans l'équipement. Celle-ci sera ensuite transformée en vapeur, dans un serpentin entourant la chambre de réaction, avant introduction dans un mélangeur recevant du méthane préchauffé. Ce  
10 type d'équipement est nécessairement lourd et encombrant. Il convient à nouveau pour des installations industrielles fixes mais en aucun cas pour des générateurs d'hydrogène portables, susceptibles d'être installés sur des voitures électriques ou incorporés à de petits groupes électrogènes.

Aux inconvénients d'encombrement, dus à la lenteur d'exécution des réactions selon les équations (1) à (4), que présentent les deux équipements perfectionnés de réformage catalytique à haut rendement visés ci-dessus, il convient d'en ajouter deux autres, à savoir les coûts très importants d'acquisition et de maintenance périodique du matériau catalyseur utilisé.

20 Le premier objet de l'invention est de construire un générateur d'hydrogène perfectionné qui ne comporte aucun matériau chimique catalyseur réactionnel, afin d'éliminer tous les inconvénients associés à ce type de matériau.

Le deuxième objet de l'invention est de construire un générateur d'hydrogène produisant de l'hydrogène à haute pureté, directement utilisable dans  
25 une pile à combustible à basse température.

Le troisième objet de l'invention est de réaliser des générateurs d'hydrogène portables, adaptés notamment à être installés sur des voitures électriques ou incorporés à des groupes électrogènes de petite et de moyenne puissances.

30 Le quatrième objet de l'invention est de réaliser de tels générateurs d'hydrogène peu onéreux à construire et à entretenir.

Le cinquième objet de l'invention est de construire un générateur d'hydrogène perfectionné comportant seulement des petites quantités de matériaux catalyseurs.

35

Selon l'invention, un générateur d'hydrogène perfectionné comprend:

- une chambre de réaction, pour réaliser le réformage d'un mélange primaire de gaz combustible réactif (hydrocarbure ou alcool), d'oxygène et de vapeur d'eau et ainsi produire un mélange secondaire formé d'hydrogène, de dioxyde de car-

-5-

- bone et de monoxyde de carbone;
- des moyens externes à cette chambre pour la porter à une température relativement élevée;
- des moyens pour chauffer de l'eau et la transformer en vapeur;
- 05 - des moyens pour mélanger le gaz combustible réactif, l'oxygène et la vapeur d'eau, pour surchauffer le mélange primaire en résultant et pour l'introduire dans la chambre de réaction;
- des moyens pour effectuer un traitement approprié du mélange secondaire, afin de pouvoir directement en utiliser au moins une partie pour alimenter une
- 10 pile à combustible;
- et il est caractérisé en ce qu'il comprend des moyens pour engendrer un plasma dans la chambre de réaction, de manière à y constituer un milieu réactionnel adapté à la conversion recherchée.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, les moyens pour

- 15 engendrer un plasma dans la chambre de réaction comprennent:
- une source de haute tension, délivrant des impulsions périodiques brèves;
- des électrodes réparties en deux groupes respectivement reliés aux bornes de cette source et disposés dans la chambre de réaction afin de pouvoir produire des décharges électriques, sous l'action des impulsions de haute tension
- 20 fournies par la source.

Selon une autre caractéristique particulière de l'invention, les moyens pour engendrer un plasma dans la chambre de réaction comprennent:

- une source de haute tension, délivrant des impulsions périodiques brèves;
- un générateur de micro-ondes alimenté par cette source;
- 25 - une chambre de réaction dont la dimension longitudinale est un multiple entier de demi-longueurs d'onde des micro-ondes produites.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, les moyens pour effectuer un traitement complémentaire du mélange secondaire comprennent:

- une membrane, présentant une perméabilité sélective pour l'hydrogène, qui
- 30 comporte un support creux en céramique poreuse, à paroi relativement épaisse, pourvu d'un revêtement métallique ultra-mince, déposé sur l'une de ses faces;
- le revêtement métallique est en contact avec le mélange secondaire;
- la face découverte du support constitue l'une des parois d'une chambre de collecte de l'hydrogène.

- 35 Grâce à ces dispositions, on réalise, avec des moyens relativement légers, peu encombrants et peu onéreux, un réformage particulièrement efficace du mélange primaire concerné. Le volume, encombrant et onéreux, de matériau catalyseur réactionnel, nécessairement utilisé jusqu'à présent pour ce genre de conversion, est supprimé purement et simplement et remplacé par un milieu

réactionnel nouveau particulièrement efficace, un plasma, directement engendré dans le mélange primaire introduit dans la chambre de réaction, par des moyens en soi connus pour leur simplicité, leur faible encombrement et leur coût acceptable pour des fabrications en grande série.

05 Ce nouveau milieu réactionnel particulièrement actif est une application nouvelle d'une propriété connue des gaz ionisés: même à un degré d'ionisation relativement faible, les gaz ionisés présentent une activité chimique beaucoup plus grande que celle des gaz neutres, à densités et températures comparables. Cette propriété s'explique par le fait qu'un gaz ionisé est pratiquement tout  
10 jours hors d'équilibre thermodynamique. Cela, parce que dans un gaz ionisé, les collisions électroniques sont capables de créer des populations d'atomes et de molécules excités, d'ions moléculaires et de radicaux actifs, que l'on ne rencontre normalement pas dans un gaz neutre. Dans ces conditions, alors que le déclenchement et la poursuite de nombreuses réactions chimiques dans  
15 un gaz neutre (donc stable a priori), nécessitent la présence d'un matériau catalyseur réactionnel approprié, dans un gaz ionisé, ces mêmes réactions sont déclenchées et/ou accélérées par la seule présence des espèces particulièrement actives, engendrées par le plasma. De telles réactions peuvent en conséquence être observées en l'absence de tout matériau catalyseur, le plasma  
20 constituant un milieu réactionnel particulier, remplaçant ce matériau et jouant, en mieux et à plusieurs titres, les mêmes rôles que lui. A cet égard, on notera que dans un plasma, les températures de réformage méthane  $\rightarrow$  hydrogène sont d'environ 500°C et donc notablement inférieures à celles (800 à 900°C) exigées par un matériau catalyseur approprié pour assurer cette même conver-  
25 sion. En outre, l'action de réformage y est très rapide (de l'ordre de quelques centièmes de seconde). Ce qui permet de réduire à une valeur faible la dimension longitudinale de la chambre de réaction d'un générateur d'hydrogène d'une puissance donnée.

Pour ce qui concerne l'extraction immédiate de l'hydrogène (qui assure  
30 un taux de conversion élevé au réformage méthane  $\rightarrow$  hydrogène effectué), on notera que cette extraction est une diffusion sélective particulièrement efficace de l'hydrogène naissant à travers le revêtement métallique ultra-mince du support poreux. Ce revêtement métallique ultra-mince sera réalisé par le dépôt sur le support poreux de quelques microns de métaux particuliers, tels  
35 que nobium, vanadium, palladium, palladium-argent ou même silicium, connus pour leur perméabilité à l'hydrogène.

Par ailleurs, sous l'action du plasma, qui joue ici le rôle du milieu réactionnel exceptionnellement efficace et actif rapporté plus haut, de l'hydrogène atomique est produit en quantité relativement importante, pour lequel

-7-

une membrane, constituée par un revêtement métallique mince (moins de 100 microns), déposée sur un support poreux, devient une membrane super-perméable, dès lors qu'un tel revêtement, réalisé en l'un des métaux perméables à l'hydrogène visés ci-dessus, est lui-même pourvu d'une couche monoatomique non métallique complémentaire, en contact avec le mélange gazeux concerné. On notera que cet effet de super-perméabilité des membranes métalliques est un phénomène relativement nouveau et peu connu dont une description et une première application ont été présentées, par A.I. Livshits et al, dans un article intitulé "Physico-chemical origin of super-permeability", publié dans "Journal of Nuclear Materials" 170 de 1990 (p. 79-92) par les Editions North-Holland.

Selon une autre forme de réalisation de l'invention, les moyens pour effectuer un traitement approprié du mélange secondaire produit comprennent:

- un premier espace annulaire relativement étroit, possédant une paroi commune avec la chambre de réaction à plasma;
- un second espace annulaire coaxial du premier et séparé de lui par la chemise annulaire d'une chambre de combustion;
- le premier espace contient un premier matériau catalyseur réactionnel adapté à compléter le réformage réalisé dans la chambre de réaction à plasma;
- le second espace contient un second matériau catalyseur réactionnel, adapté à transformer du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone;
- l'amont et l'aval du premier espace communiquent respectivement avec l'aval de la chambre de réaction à plasma et avec l'amont du second espace;
- l'amont et l'aval du second espace sont respectivement reliés à un conduit d'alimentation en oxygène et à un conduit d'extraction du mélange secondaire traité.

Grâce à ces dispositions, on réalise un générateur d'hydrogène perfectionné qui comporte une chambre de réaction principale à plasma et des réacteurs complémentaires enfermant des quantités de matériaux catalyseurs très inférieures à celles requises en l'absence d'une telle chambre de réaction à plasma. Ce qui a pour conséquence de permettre de construire des générateurs d'hydrogène perfectionnés, moins encombrants et moins chers que ceux qui ne comporteraient pas une telle chambre à plasma, adaptés à directement alimenter les modèles de piles à combustible fonctionnant à température élevée.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'une manière plus précise de la description ci-après de formes de réalisation de l'invention, données à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés dans lesquels:

- les figures 1 et 2 représentent les coupes schématiques de deux générateurs



-8-

d'hydrogène, dans lesquels les milieux réactionnels des chambres de réaction sont des plasmas, respectivement produits par des décharges micro-ondes et couronnes pulsées et les moyens de traiter le mélange secondaire, des membranes entourant ces chambres et réalisant l'extraction sélective de l'hydrogène  
05 produit;

- la figure 3 représente la coupe schématique d'un générateur d'hydrogène comportant une chambre de réaction à plasma dans laquelle ce plasma est produit par des décharges couronnes pulsées et des moyens d'extraction de l'hydrogène, constitués par une membrane entourée par cette chambre;
- 10 - les figures 4 et 5 représentent les coupes schématiques de générateurs d'hydrogène comportant des chambres de réaction à plasmas, respectivement engendrés par micro-ondes et par décharges couronnes pulsées, et des moyens de traiter le mélange secondaire résultant, des milieux catalyseurs particuliers, respectivement adaptés à compléter la conversion recherchée et à oxyder le  
15 monoxyde de carbone produit.

Selon la figure 1, une chambre cylindrique de réaction 10a, de 4 cm de diamètre intérieur et de 10 cm de haut, est entourée par une membrane 12, présentant une perméabilité sélective pour l'hydrogène. Dans la loupe 1a, est  
20 représentée une coupe partielle d'une forme de réalisation particulière de cette membrane 12. Elle comprend un support extérieur relativement épais 12a, en céramique poreuse (alumine, par exemple) de 2 mm d'épaisseur, un revêtement mince 12b, généralement de 20 à 100 microns d'épaisseur, réalisé en l'un des  
25 métaux connus pour leur perméabilité sélective à l'hydrogène et notamment: vanadium, niobium, palladium, palladium-argent ou même silicium et une couche intérieure 12c, monoatomique et non-métallique, du carbone ou du soufre, par exemple. Dans une autre forme de réalisation de la membrane 12, celle-ci ne  
comporte pas de couche monoatomique non-métallique 12c. Dans ce cas, le revêtement métallique 12b du support 12a est de préférence ultra-mince, c'est-à-  
30 dire d'une épaisseur inférieure à 20 microns, comme on le verra ci-après. La membrane 12 est entourée par une chambre cylindrique annulaire 14 de collecte de l'hydrogène, extérieurement délimitée par une paroi métallique 16, étanche à l'hydrogène.

Au pied de la chambre de réaction 10a, est installée une pièce d'entrée  
35 18, jouant trois rôles: mélangeur, surchauffeur et injecteur pour les gaz réactifs concernés. Cette injection est faite en écoulement tourbillonnaire, au moyen de tuyères convenablement orientées à cet effet, telles 20a et 20b. Le mélangeur 18 est relié (1) à un conduit 22 d'alimentation en combustible réactif (alcool ou hydrocarbure) à travers un échangeur thermique en spirale 24,

-10-

doigt de gant. La paroi de la membrane 68 est identique à la paroi de l'une ou l'autre des deux formes de réalisation des membranes 12, décrites plus haut. Dans la chambre de réaction 10c, sont disposées des grilles métalliques tubulaires 70 et 72, réunies aux conducteurs 57 et 59 de branchement de la source  
 05 58, la haute tension pulsée étant appliquée au conducteur 57 et la masse au conducteur 59. La grille 70 entoure la membrane perméable 68, avec un minimum de points de contact, et la grille 72 est insérée à l'intérieur de la paroi métallique extérieure 74 de la chambre 10c. Les grilles tubulaires 70-72 sont équipées d'électrodes radiales, telles 76-78 se faisant face deux à deux.  
 10 L'intérieur de la membrane 68 est une chambre 80 de collecte de l'hydrogène produit, qui possède un conduit axial d'évacuation 34c. La chambre de réaction 10c possède un conduit d'évacuation du mélange secondaire résiduel 36c.

Selon les figures 4 et 5, sont représentées deux autres formes de réalisation de l'invention respectivement dérivées des figures 1 et 2 et elles en  
 15 diffèrent par le fait qu'elles ne comportent pas de membranes d'extraction de l'hydrogène naissant produit dans les chambres de réaction 10a et 10b. Dans les deux cas, ces membranes sont remplacées par deux espaces annulaires 82-84, coaxiaux des chambres de réaction 10a ou 10b, dans lesquels sont effectués des  
 20 traitements complémentaires du mélange secondaire produit dans ces chambres, par le réformage du mélange primaire, réalisé selon les équations (1) à (4). L'espace annulaire 82 entoure la chambre de réaction 10a (ou 10b), l'amont de cet espace étant en communication avec l'aval de cette chambre. Cet espace 82 est rempli de granules enrobés de nickel, un matériau catalyseur de la conver-  
 25 sion méthane -> hydrogène. L'espace annulaire 84 entoure la cheminée 48 annulaire de la chambre de combustion 40. La base de l'espace 84 est en communication, d'une part, avec l'aval de l'espace 82 à travers un conduit 86 et, d'autre part, avec une source d'oxygène par le moyen d'un conduit 88. L'espace annulaire 84 est rempli de granules enrobés de platine, un matériau catalyseur  
 30 de l'oxydation du monoxyde de carbone. Un conduit 90 d'évacuation du mélange secondaire traité est relié au sommet de l'espace annulaire 84.

En référence aux figures 1, 2 et 3, le brûleur 42 est alimenté en 44 par un mélange gazeux combustible qui comprendra avantageusement le mélange gazeux  
 35 secondaire résiduel récupéré sur le conduit d'échappement 36 a, b ou c et un complément de combustible réactif, identique à celui qui alimente en 22 les chambres de réaction 10 a, b ou c. Les trois échangeurs thermiques 24-28-32, installés à la base de la cheminée annulaire 48 de la chambre de combustion 40, qui sont traversés par les trois composants du mélange primaire à réformer

-11-

(à savoir le combustible réactif, la vapeur d'eau et l'oxygène amenés par les conduits 22-26-30), préchauffent chacun de ces composants avant de les introduire dans la pièce d'entrée 18 de la chambre de réaction 10 a, b ou c. Dans cette pièce d'entrée, ces trois composants subissent un mixage complet et un 05 chauffage intense sous l'action de la flamme du brûleur 40. La température du mélange primaire qui doit être obtenue est d'environ 500°C dans le cas où le combustible réactif est du méthane et inférieure à 250°C, dans le cas où c'est du méthanol. Chaque combustible réactif (hydrocarbure ou alcool) possède en effet une température caractéristique de conversion en hydrogène et cette tem- 10 pérature est approximativement comprise dans la plage définie par les deux valeurs extrêmes rapportées ci-dessus. En conséquence, l'intensité de la flamme du brûleur 42 dépend directement de la nature du combustible réactif à réformer. Les tuyères d'injection 20 a, b introduisent, en écoulement tourbillonnaire, le mélange primaire surchauffé ainsi réalisé, dans la chambre de réaction 10 a, b ou c. De la sorte, un échange thermique efficace est établi 15 entre la totalité de ce mélange primaire et la paroi externe de la chambre de réaction 10 a, b ou c avec laquelle ce mélange est en contact. Cette paroi externe de la chambre 10 a, b ou c est directement (cas de la fig.3) ou indirectement (cas des fig.1-2) chauffée par les gaz brûlés circulant dans la cheminée annulaire 48 de la chambre de combustion 40. Grâce à la gaine 50 à fort 20 isolement thermique, la chaleur transportée par les gaz brûlés circulant dans la cheminée annulaire 48 subit une déperdition minimale au profit de la chambre à plasma et de la chambre de collecte de l'hydrogène.

Sous l'action des décharges électriques produites dans la chambre de 25 réaction par des micro-ondes pulsées (en 10a) ou par des électrodes alimentées par des hautes tensions pulsées (en 10 b et c), un plasma est créé dans le mélange gazeux primaire présent dans ces chambres. La présence de ce plasma a pour effet de provoquer, de la manière particulièrement rapide indiquée plus haut, les conversions chimiques décrites par les équations (1) à (4) visées 30 ci-dessus. Dans le cas du méthane la température dans la chambre de réaction à plasma est alors de 500°C (elle est de 850°C environ dans le cas d'une chambre avec matériau catalyseur). Il en résulte la production d'un mélange secondaire tel que défini plus haut. Des essais en laboratoire ont montré que la capacité de production d'hydrogène d'une chambre de réaction à plasma de 3 cm<sup>3</sup> était de 35 l'ordre de 50 g/h. La membrane 12 (fig.1-2) ou 68 (fig.3), à perméabilité sélective pour l'hydrogène, extrait l'hydrogène naissant au fur et à mesure qu'il est produit dans le mélange secondaire et le transfère dans la chambre de collecte d'hydrogène 16 ou 80. La pression dans cette chambre doit être suffisamment élevée pour pouvoir directement alimenter une pile à combustible.

-12-

En application de l'enseignement de l'article de E.Kikuchi visé plus haut, on peut démontrer qu'avec une température de 500°C dans la chambre de réaction et des pressions en amont et en aval de la membrane 12 de 9 et 4 bars respectivement, un revêtement 12b en palladium-argent ayant 5,8 microns d'épaisseur et 125 cm<sup>2</sup> de surface (cas de la seconde forme de réalisation de la membrane représentée à la fig.1), apporte à cette membrane 12 une capacité d'extraction d'hydrogène de 198 g/h. Avec un revêtement de palladium de 10,5 microns d'épaisseur, cette capacité d'extraction serait ramenée à 66 g/h. De ce qui précède, il résulte que la capacité maximale de production d'hydrogène d'une chambre de réaction à plasma est supérieure à la capacité d'extraction de toute membrane sélectivement perméable à l'hydrogène, du type décrit dans l'article de E.Kikuchi, qui entourerait cette chambre. En conséquence, il est indispensable pour pouvoir profiter au mieux des possibilités de conversion méthane → hydrogène des chambres à plasma, d'augmenter le plus possible la capacité d'extraction de l'hydrogène des membranes concernées. Cela pourra se faire de trois manières: (1) réduire le plus possible l'épaisseur du revêtement métallique 12b, sans pour autant laisser de micro-trous dans ce revêtement, (2) augmenter la surface de la membrane tout en maintenant constant le volume de la chambre et pour ce faire, diminuer au maximum son diamètre, (3) appliquer à un revêtement métallique adéquat 12b la couche monoatomique non-métallique 12c (soufre ou carbone), proposée par A.I.Livshits dans l'article visé plus haut, afin de tirer parti au mieux de l'importante quantité d'hydrogène atomique présente dans le mélange secondaire produit par le plasma.

Dans le cas où cette membrane 12 constitue la paroi de la chambre à plasma 10a ou 10b, le volume de cette chambre est 125 cm<sup>3</sup>. Dans un générateur d'hydrogène de type connu, le volume de matériau catalyseur de la conversion de méthane en hydrogène (granulés d'alumine enrobés de nickel), est de 4 dm<sup>3</sup> pour une production horaire d'un kilogramme d'hydrogène. Dans le brevet Minet-Tsotsis visé plus haut, une membrane à perméabilité sélective pour l'hydrogène est utilisée, qui supprime les réacteurs complémentaires effectuant une conversion "shift" décrits dans le brevet Rolls-Royce, lesquels contiennent environ 14 dm<sup>3</sup> de catalyseur par Kg/h de production d'hydrogène utilisable. On voit donc que dans le meilleur des cas (celui d'une utilisation d'une chambre de réaction munie d'une membrane d'extraction de l'hydrogène naissant), pour une production horaire donnée d'hydrogène, un rapport de 6,4 existe entre le volume d'une chambre de réaction à matériau catalyseur et celui d'une chambre de réaction à plasma selon l'invention, le rapport des masses étant bien entendu notablement supérieur.

L'intérêt d'un générateur d'hydrogène selon l'invention apparaît donc

d'une manière évidente puisqu'un tel générateur présente par rapport aux appareils semblables de types connus: (1) un encombrement plus de six fois inférieur, (2) un poids vraisemblablement dix fois inférieur, (3) des températures de fonctionnement notablement plus faibles ( $500^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $850^{\circ}\text{C}$ , pour le méthane), (4) une intensité de chauffage réduite en conséquence, (5) une maintenance réduite au minimum, (6) un coût global relativement faible et (7) la possibilité d'être aisément installé sur des voitures électriques de série ou sur des groupes électrogènes de petite et de moyenne puissance.

Pour ce qui concerne ce dernier avantage, on notera qu'il faut 57 g/h d'hydrogène pour alimenter une pile à combustible de 1 KW électrique, ce qui nécessite, pour une chambre de réaction contenant un matériau catalyseur, un volume minimal de  $228\text{ cm}^3$ . En revanche, pour produire ce même KWe, une pile à combustible peut être couplée à un générateur d'hydrogène selon l'invention comportant une chambre de réaction à plasma de  $36\text{ cm}^3$ , dans le cas de la membrane mince en palladium-argent décrite plus haut. On voit donc l'avantage considérable que présentent les générateurs d'hydrogène selon l'invention par rapport aux appareils de même genre de type connu. Même si l'on admet que les volumes hors tout de tels générateurs seront trois à quatre fois supérieurs à ceux de la chambre de réaction à plasma qu'ils comporteront, il résulte que pour produire les 50 KWe d'une pile à combustible installée sur une voiture électrique, un générateur d'hydrogène selon l'invention aura un volume d'environ  $7\text{ dm}^3$  au lieu de 46 pour le générateur d'hydrogène de type connu le moins encombrant.

En référence aux figures 4-5, des réacteurs à matériaux catalyseurs, complémentaires de la chambre de réaction à plasma sont utilisés pour traiter le mélange secondaire produit et le rendre directement utilisable dans certains types de piles à combustible, ceux opérant à des températures relativement élevées. Le réacteur annulaire 82, qui contient des granulés enrobés de nickel, a pour fonction de compléter la conversion de méthane en hydrogène effectuée dans la chambre à plasma 10 a ou b. Le réacteur annulaire 84, qui contient des granulés enrobés de platine et reçoit de l'oxygène, a pour fonction d'oxyder le monoxyde de carbone contenu dans le mélange secondaire qui lui est appliqué et de le transformer en dioxyde de carbone. Comme le taux de conversion de méthane en hydrogène est très élevé dans une chambre de réaction à plasma, même en l'absence d'une membrane d'extraction de l'hydrogène naissant, l'emploi d'un réacteur 82, contenant un matériau catalyseur spécifique de cette conversion afin de la compléter, peut s'avérer superflu. Dans ce cas, dans le réacteur 82, les granulés enrobés de nickel seront remplacés par des granulés enrobés de platine, les deux réacteurs 82-84 étant alors disposés en

-14-

série. Ce qui allongera la durée du parcours du mélange secondaire dans ces réacteurs et leur permettra en conséquence de mieux assurer leur fonction. Dans les deux cas, des générateurs d'hydrogène selon les figures 4-5 sont des appareils perfectionnés selon l'invention qui présentent des avantages par rapport aux appareils du même genre décrits dans les brevets ou dans la presse technique. Ils sont moins encombrants et moins chers. Ils conviennent pour des installations fixes ou relativement peu transportables de moyenne puissance.

L'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites.

10 A cet égard, on notera que plusieurs membranes 68, en forme de doigt de gant, sélectivement perméables à l'hydrogène, peuvent être installées dans une même chambre de réaction à plasma, notamment dans celles utilisant des électrodes pour engendrer ce plasma. De la sorte, pour un volume donné de la chambre de réaction, la surface des membranes et donc leur capacité d'extraction  
15 d'hydrogène seront augmentées. Dans ce cas, chaque membrane servira de support à des électrodes d'une polarité donnée.

De même, pour ce qui concerne la gaine d'isolement thermique 50, dans le cas où le générateur d'hydrogène comporte plusieurs chambre de réaction à plasma, une seule gaine sera utilisée.

20 Par ailleurs, on notera que le support poreux 12a des membranes 12 et 68, sélectivement perméables à l'hydrogène, pourra ne pas être une céramique. En effet, tout matériau dur et cependant poreux conviendra pour un tel support, par exemple le matériau vitreux commercialisé sous l'appellation "Vycor" par la société japonaise Toshiba Kasei Corporation.

25

30

35

## REVENDICATIONS

## 1. Générateur d'hydrogène comprenant:

- une chambre de réaction (10 a,b,c) pour réaliser le réformage d'un mélange primaire à trois composants initiaux, à savoir, du gaz combustible réactif (hydrocarbure ou alcool), de l'oxygène et de la vapeur d'eau, et ainsi produire un mélange secondaire à trois composants finaux, à savoir, de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone;
- des moyens (18-40) pour mixer ces trois composants initiaux et pour porter le mélange primaire en résultant à une température élevée, avant son introduction dans la chambre de réaction (10 a,b,c) ;
- 10 - des moyens (48) externes à cette chambre pour la maintenir à une température relativement élevée;
- des moyens (12 ou 82-84) pour effectuer un traitement approprié du mélange secondaire, afin de pouvoir utiliser au moins l'un de ses composants, pour directement alimenter une pile à combustible;
- 15 - caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (52-56 ou 58-64-66) pour engendrer un plasma dans la chambre de réaction (10 a,b,c), de manière à y constituer un milieu réactionnel, adapté à la conversion recherchée.

## 2. Générateur d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en ce

20 que les moyens pour engendrer un plasma dans la chambre de réaction (10 b,c) comprennent:

- une source de haute tension (58), délivrant des impulsions périodiques brèves;
- des électrodes (64-66), montées sur deux supports métalliques (60-62), isolés l'un de l'autre, respectivement reliés par des conducteurs (57-59) aux bornes de cette source (58);
- 25 - ces électrodes (64-66) sont disposées dans la chambre de réaction (10 b,c) afin de pouvoir produire des décharges électriques couronnes, sous l'action des impulsions de haute tension fournies par la source.

30

3. Générateur d'hydrogène selon la revendication 1,, caractérisé en ce que les moyens pour engendrer un plasma dans la chambre de réaction (10a) comprennent:

- une source de haute tension (54) délivrant des impulsions périodiques brèves;
- 35

-16-

- un générateur de micro-ondes (52), alimenté par cette source (54);
- la dimension longitudinale de la chambre de réaction (10a) est un nombre entier de demi-longueurs d'onde des micro-ondes produites.

05 4. Générateur d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens pour effectuer un traitement approprié du mélange secondaire, produit dans la chambre à plasma (10 a,b,c), comprennent:

- une membrane (12-68), présentant une perméabilité sélective à l'hydrogène, constituée par un support creux (12a), pourvu d'un revêtement ultra-mince 10 (12b);
- le support creux (12a) possède une paroi relativement épaisse et il est réalisé en un matériau à la fois dur et poreux;
- le revêtement ultra-mince (12b) est réalisé en un métal perméable à l'hydrogène, déposé sur l'une des faces du support (12a);
- 15 - la face découverte du support creux (12a) constitue l'une des parois d'une chambre de collecte de l'hydrogène (14-80).

20 5. Générateur d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens, pour effectuer un traitement approprié du mélange secondaire produit dans la chambre à plasma (10 a,b,c), comprennent:

- une membrane (12-68), présentant une perméabilité sélective pour l'hydrogène, constituée par un support creux (12a) pourvu d'un revêtement mince (12b);
- le support creux (12a) possède une paroi relativement épaisse et il est réalisé en un matériau à la fois dur et poreux;
- 25 - le revêtement mince (12b) est réalisé en un métal perméable à l'hydrogène, déposé sur l'une des faces du support (12a);
- le revêtement mince (12b) comporte une couche monoatomique non-métallique (12c), tel que soufre ou carbone, en contact direct avec le mélange secondaire présent dans la chambre de réaction (10a,b,c), de façon que la membrane (12) 30 puisse se comporter en membrane super-perméable;
- la face découverte du support creux (12a) constitue l'une des parois d'une chambre de collecte de l'hydrogène (14-80).

35 6. Générateur d'hydrogène selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la membrane (12), sélectivement perméable à l'hydrogène, entoure la chambre de réaction (10 a,b) et constitue l'une de ses parois.

7. Générateur d'hydrogène selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que:



-17-

- la chambre de réaction (10c) entoure au moins une membrane (68), sélectivement perméable à l'hydrogène;
- chaque membrane (68) possède une forme en doigt de gant;
- une chambre de collecte de l'hydrogène (80) est située à l'intérieur de cha-

05 que membrane (68).

8. Générateur d'hydrogène selon la revendication 7 caractérisé en ce que:

- une seule membrane (68), sélectivement perméable à l'hydrogène, étant ins-
- 10 tallée à l'intérieur de la chambre de réaction (10c);
- le support métallique (70) des électrodes (73) à potentiel haut est monté sur cette membrane (68);
  - le support métallique (72) des électrodes (76) à potentiel bas est monté sur la paroi (74) de la chambre de réaction (10 c).

15

9. Générateur d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens pour effectuer un traitement approprié du mélange secondaire produit dans la chambre à plasma (10 a,b) comprennent:

- un premier espace annulaire (82) relativement étroit, possédant une paroi
- 20 commune avec la chambre à plasma (10 a,b);
- un second espace annulaire (84), coaxial du premier (82) et séparé de lui par la cheminée annulaire (48) d'une chambre de combustion (40);
  - le premier espace (82) contient un premier matériau catalyseur réactionnel, adapté à compléter le réformage réalisé dans la chambre à plasma (10 a,b);
- 25 - le second espace (84) contient un second matériau catalyseur réactionnel, adapté à transformer du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone;
- l'amont et l'aval du premier espace (82) communiquent respectivement avec l'aval de la chambre de réaction à plasma (10 a,b) et avec l'amont du second espace (84);
- 30 - l'amont et l'aval du second espace (84) sont respectivement reliés à un conduit (88) d'alimentation en oxygène et à un conduit (90) d'extraction du mélange secondaire traité.

10. Générateur d'hydrogène selon la revendication 1, caractérisé en

35 ce que:

- la chambre de réaction à plasma (10 a, b ou c) possède une forme cylindrique à section circulaire et elle comporte, disposée à sa base, une pièce d'entrée (18), ayant un fond et un plafond;
- le fond de la pièce d'entrée (18) est soumis à une flamme engendrée dans une

-18-

- chambre de combustion (40) par un brûleur (42);
- la chambre de combustion (40) comporte une cheminée annulaire (48) entourant la chambre de réaction (10 a, b ou c);
  - trois échangeurs thermiques (24, 28, 32), respectivement alimentés par les
- 05 trois composants initiaux du mélange gazeux primaire à réaliser, sont disposés au pied de la cheminée (48) et débouchent dans la pièce d'entrée (18), afin que ces composants y soient mixés et leur mélange surchauffé;
- le plafond de la pièce d'entrée (18) communique avec la base de la chambre de réaction (10 a, b ou c) par des tuyères (20 a,b), adaptées à injecter, en
- 10 écoulement tourbillonnaire, dans la chambre de réaction (10 a, b ou c), ledit mélange gazeux primaire ainsi réalisé et surchauffé;
- le brûleur (42), la chambre de combustion (40), la cheminée (48) sont ensemble entourés par une gaine d'isolement thermique (50).

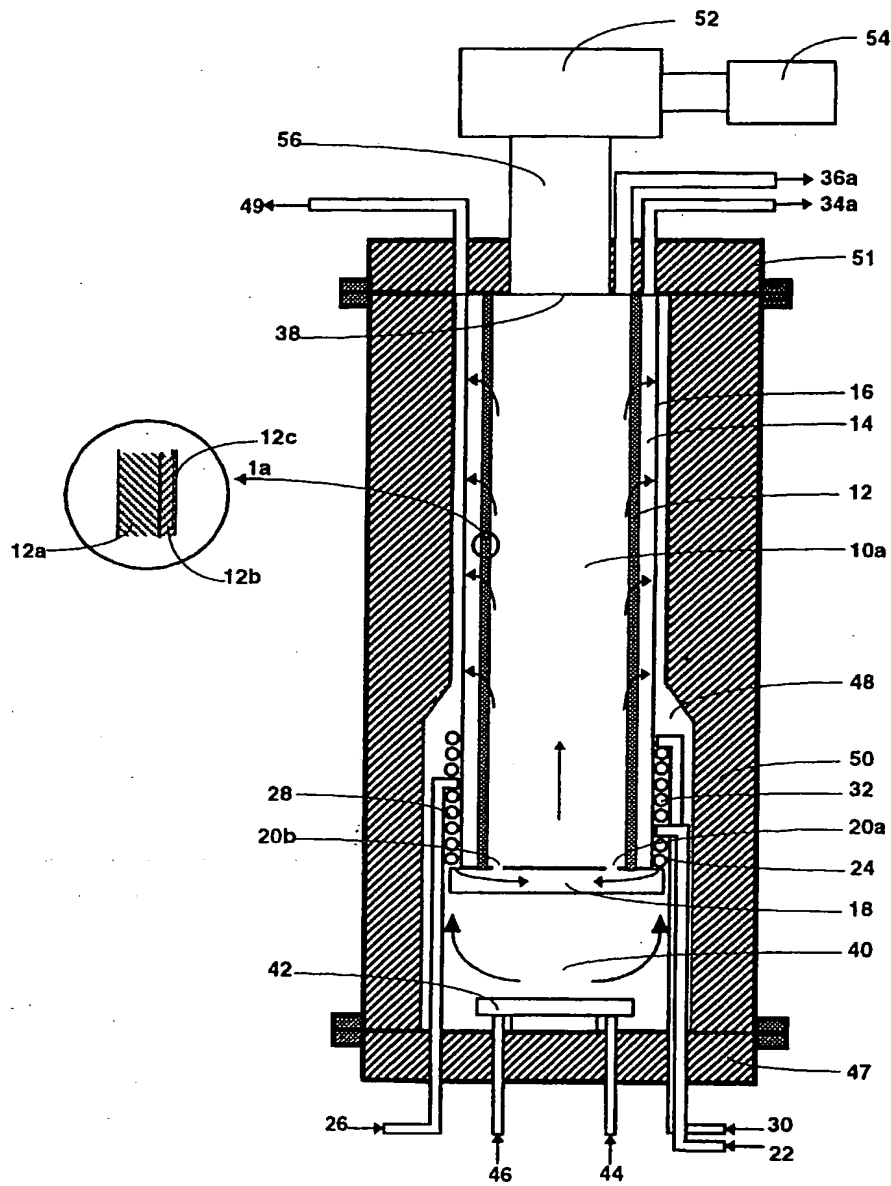


FIG 1.

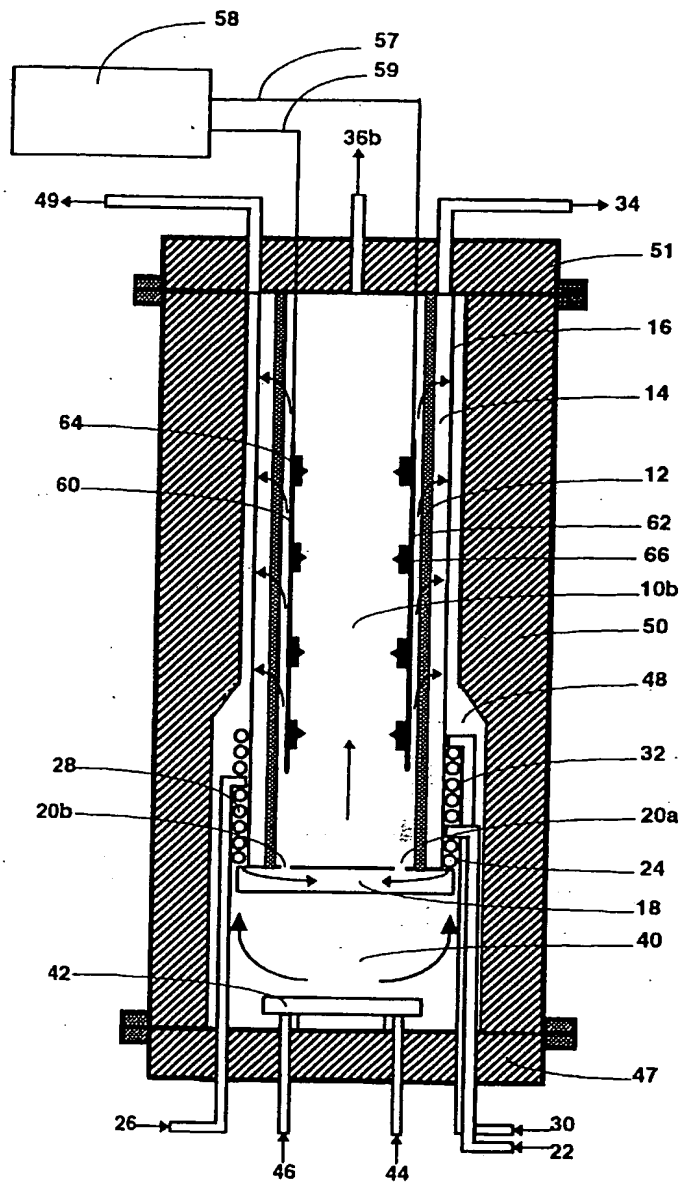


FIG 2.

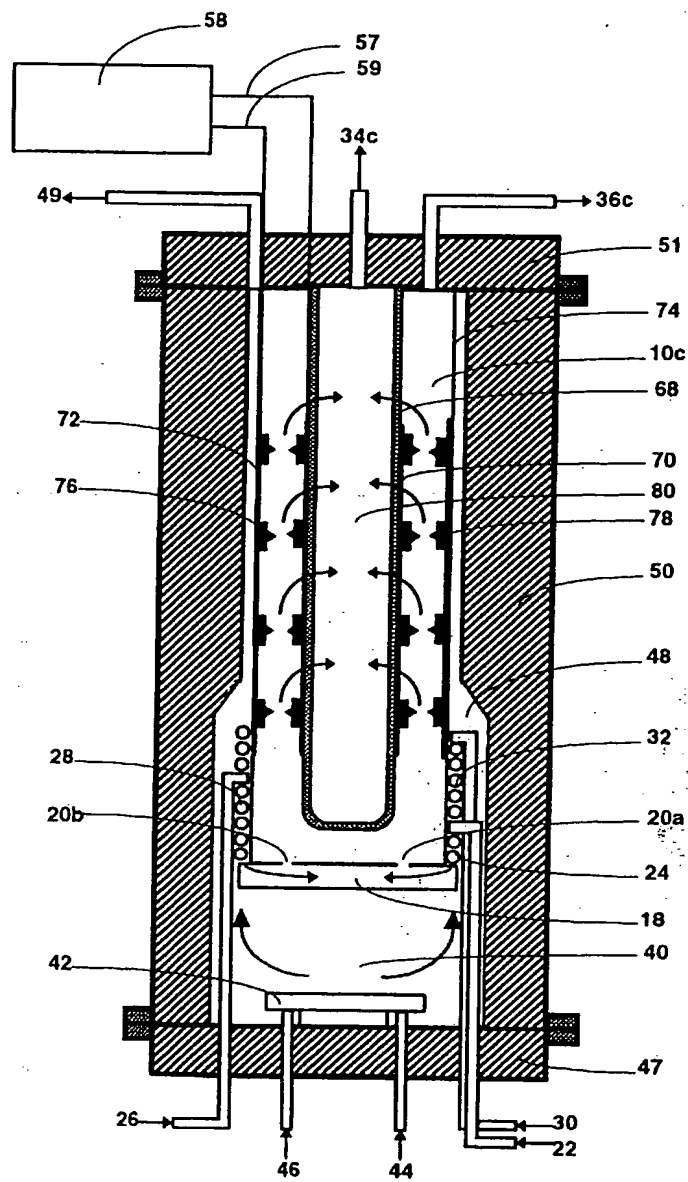


FIG. 3.

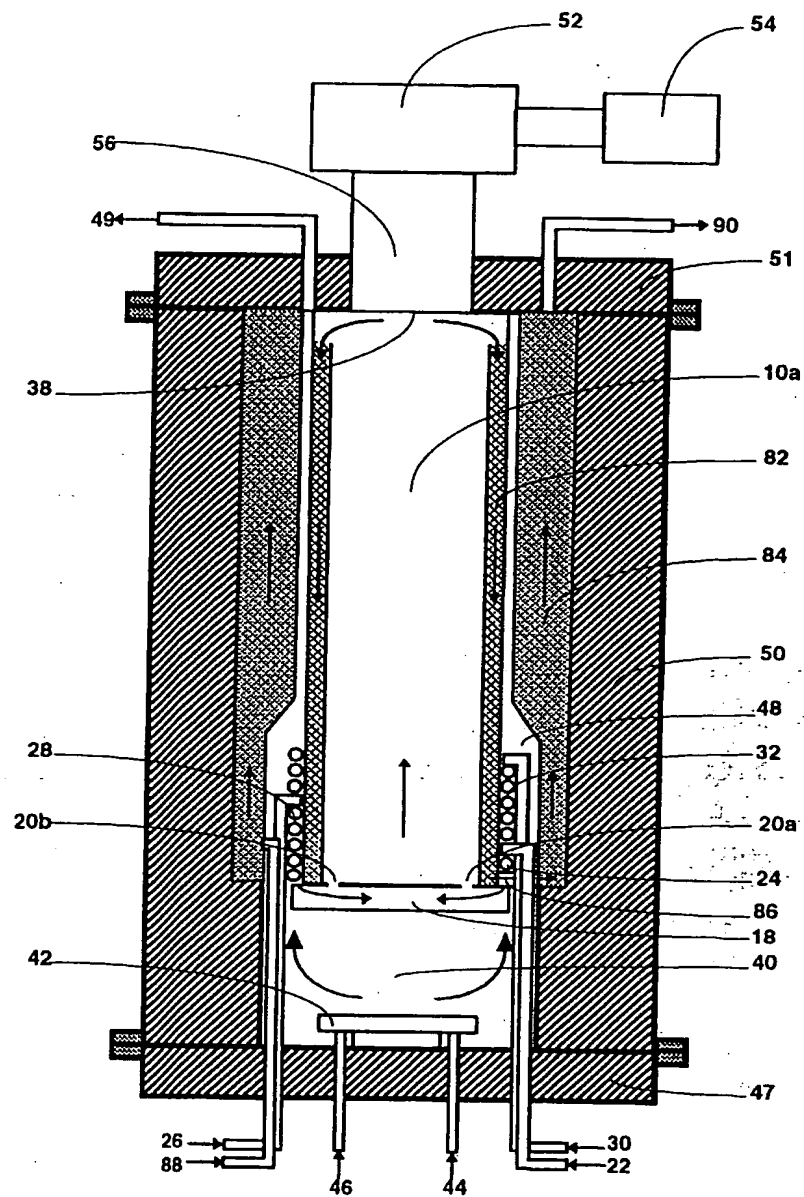


FIG 4.

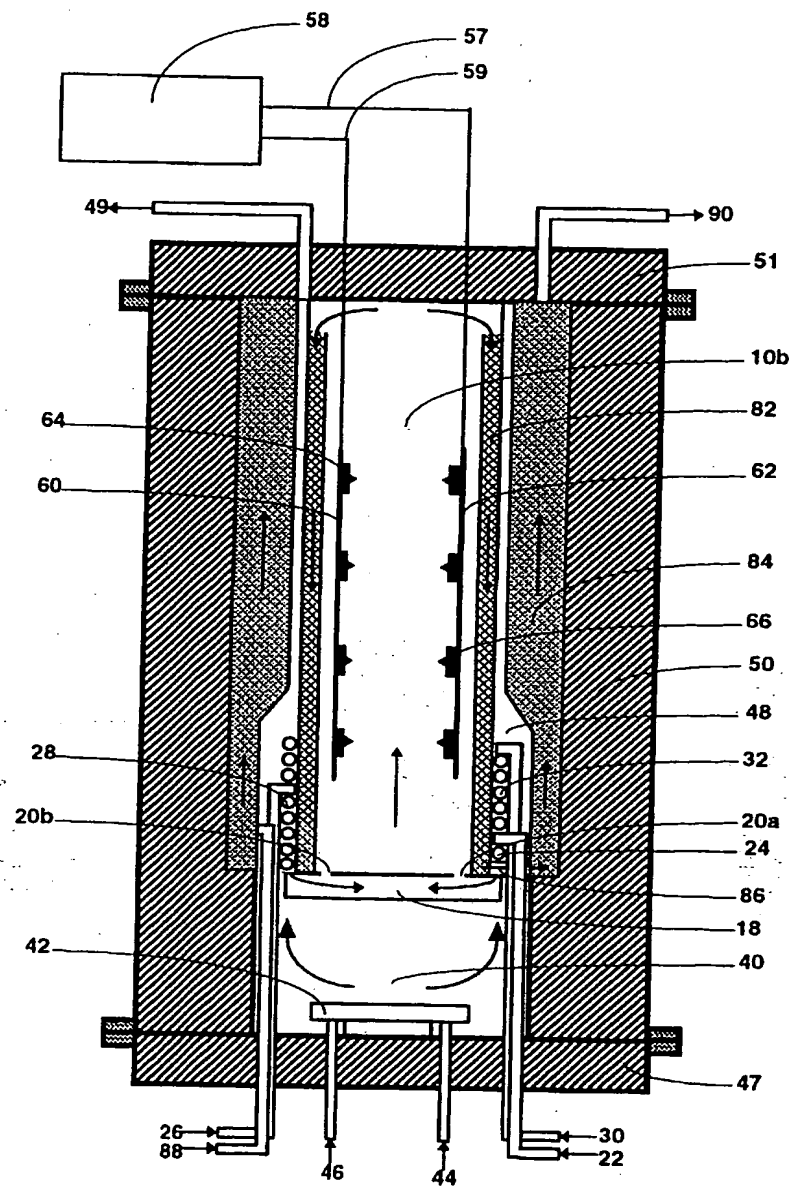


FIG 5.

2757499

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 538723  
FR 9615944

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	FR 2 724 806 A (POMPES MAUPU ENTREPRISE) 22 mars 1996	1,4,7
A	* page 7, ligne 10 - page 11, ligne 30; figures 1,2 *	2
D,Y	US 4 981 676 A (MINET RONALD G ET AL) 1 janvier 1991 * colonne 2, ligne 5 - colonne 3, ligne 13; figure 1 *	1,4,7
A	WO 92 02448 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 20 février 1992 * page 1-2 *	1,3
A	TANAKA ET AL: "A stoichiometric conversion of CO + CH <sub>4</sub> into CO + 2 H <sub>2</sub> by microwave discharge" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, 1982, pages 921-922, XP002040589 * le document en entier *	1,3
A	LESUEUR H ET AL: "ELECTRICALLY ASSISTED PARTIAL OXIDATION OF METHANE" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 19, no. 2, 1 février 1994, pages 139-144, XP000417226 * le document en entier *	1,2
A	O'BRIEN ET AL: "Hydrogen production via plasma reformers" PROCEEDINGS OF THE 31ST INTERSOCIETY ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE, 11-16 AUGUST 1996, vol. 3, 1996, pages 1747-1752, XP002040590 * le document en entier *	1
-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 septembre 1997		Shade, M
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2  
EPO FORM 150 (03.92) (P4/C13)



2757499

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 538723  
FR 9615944

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	KERKER: "Herstellung von Reduktionsgas oder Synthesegas mit Lichtbogenplasmaverfahren" ELECTROWÄRME INTERNATIONAL, vol. 45B (3-4), 1987, pages B155-B161, XP002040591 * le document en entier *	1	
A	SHIGEYUKI UEMIYA ET AL: "HYDROGEN PERMEABLE PALLADIUM-SILVER ALLOY MEMBRANE SUPPORTED ON POROUS CERAMICS" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 56, no. 3, 1 mars 1991, pages 315-325, XP000176959 * le document en entier *	4	
A	XOMERITAKIS ET AL: "Fabrication of a thin palladium membrane supported in a porous ceramic substrate by chemical vapour deposition" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 120, 1996, pages 261-272, XP002040592 * le document en entier *	4	
D,A	LIVSHITS ET AL: "Physico-chemical origin of superpermeability" JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, vol. 170, 1990, pages 79-94, XP002040593 * le document en entier *	5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche			Examineur
12 septembre 1997			Shade, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2  
EPO FORM 150 01.92 (P04C17)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**